

18.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類は下記の出願書類の謄本に相違ないことを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年11月26日

出 願 番 号
Application Number:

PCT/JP03/15090

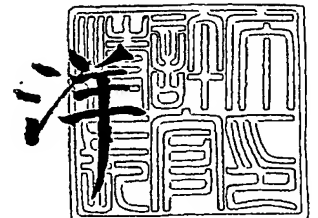
出 願 人
Applicant(s):

三菱電機株式会社
中 慈朗
黒川 博志
小林 淳二
外山 悟
平野 則子
原 英司

2005年 1月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2003年11月19日（19.11.2003）水曜日 10時55分55秒

547878W001

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	PCT/JP03/15090
0-2	国際出願日	26.11.03
0-3	(受付印)	PCT International Application 日本国特許庁
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際 出願願書は、 0-4-1 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.92 (updated 01.07.2003)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許 協力条約に従って処理されるこ とを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理 官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	547878W001
I	発明の名称	微量含有物の分析方法
II	出願人	出願人である (applicant only)
II-1	この欄に記載した者は	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
II-2	右の指定国についての出願人で ある。	
II-4ja	名称	三菱電機株式会社
II-4en	Name	MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA
II-5ja	あて名:	100-8310 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目2番3号
II-5en	Address:	2-3, Marunouchi 2-Chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan
II-6	国籍 (国名)	日本国 JP
II-7	住所 (国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	03-3213-3421
II-9	ファクシミリ番号	03-3218-2460
III-1	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-1	この欄に記載した者は	米国のみ (US only)
III-1-2	右の指定国についての出願人で ある。	
III-1-4j a	氏名(姓名)	中 慈朗
III-1-4e n	Name (LAST, First)	NAKA, Jiro
III-1-5j a	あて名:	100-8310 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
III-1-5e n	Address:	c/o Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha, 2-3, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2003年11月19日 (19.11.2003) 水曜日 10時55分55秒

III-2	その他の出願人又は発明者	
III-2-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-2-4j a	氏名(姓名)	黒川 博志
III-2-4e n	Name (LAST, First)	KUROKAWA, Hiroshi
III-2-5j a	あて名:	100-8310 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
III-2-5e n	Address:	c/o Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha, 2-3, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan
III-2-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-2-7	住所(国名)	日本国 JP
III-3	その他の出願人又は発明者	
III-3-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-3-4j a	氏名(姓名)	小林 淳二
III-3-4e n	Name (LAST, First)	KOBAYASHI, Junji
III-3-5j a	あて名:	100-8310 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
III-3-5e n	Address:	c/o Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha, 2-3, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan
III-3-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-3-7	住所(国名)	日本国 JP
III-4	その他の出願人又は発明者	
III-4-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-4-4j a	氏名(姓名)	外山 悟
III-4-4e n	Name (LAST, First)	TOYAMA, Satoru
III-4-5j a	あて名:	100-8310 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
III-4-5e n	Address:	c/o Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha, 2-3, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan
III-4-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-4-7	住所(国名)	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2003年11月19日 (19.11.2003) 水曜日 10時55分55秒

III-5	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-5-1	この欄に記載した者は	米国のみ (US only)
III-5-2	右の指定国についての出願人である。	
III-5-4j a	氏名(姓名)	平野 則子
III-5-4e n	Name (LAST, First)	HIRANO, Noriko
III-5-5j a	あて名:	100-8310 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
III-5-5e n	Address:	c/o Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha, 2-3, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan
III-5-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-5-7	住所(国名)	日本国 JP
III-6	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-6-1	この欄に記載した者は	米国のみ (US only)
III-6-2	右の指定国についての出願人である。	
III-6-4j a	氏名(姓名)	原 英司
III-6-4e n	Name (LAST, First)	HARA, Eiji
III-6-5j a	あて名:	100-8310 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
III-6-5e n	Address:	c/o Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha, 2-3, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan
III-6-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-6-7	住所(国名)	日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名(姓名)	宮田 金雄
IV-1-1en	Name (LAST, First)	MIYATA, Kaneo
IV-1-2ja	あて名:	100-8310 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
IV-1-2en	Address:	c/o Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha, 2-3, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan
IV-1-3	電話番号	03-3213-3421
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-3218-2460
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent)
IV-2-1ja	氏名	高瀬 彌平
IV-2-1en	Name(s)	TAKASE, Yahei

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2003年11月19日 (19.11.2003) 水曜日 10時55分55秒

547878W001

V	国の指定		
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国であ る他の国	
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	CN JP US	
V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて 、規則4.9(b)の規定に基づき、 特許協力条約のもとで認められ る他の全ての国の指定を行う。 ただし、V-6欄に示した国の指 定を除く。出願人は、これらの 追加される指定が確認を条件と していること、並びに優先日から 15月が経過する前にその確認 がなされない指定は、この期間 の経過時に、出願人によって取 り下げられたものとみなされる ことを宣言する。		
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)	
VI	優先権主張	なし (NONE)	
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	申立て	申立て数	
VIII-1	発明者の特定に関する申立て	-	
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国 際出願日における出願人の資格 に関する申立て	-	
VIII-3	先の出願の優先権を主張する国 際出願日における出願人の資格 に関する申立て	-	
VIII-4	発明者である旨の申立て (米国 を指定国とする場合)	-	
VIII-5	不利にならない開示又は新規性 喪失の例外に関する申立て	-	
IX	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
IX-1	願書 (申立てを含む)	5	-
IX-2	明細書	23	-
IX-3	請求の範囲	2	-
IX-4	要約	1	EZABST00.TXT
IX-5	図面	17	-
IX-7	合計	48	
IX-8	添付書類	添付	添付された電子データ
IX-8	手数料計算用紙	✓	-
IX-9	個別の委任状の原本	✓	-
IX-11	包括委任状の写し	✓	-
IX-17	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
IX-18	その他	納付する手数料に相当する 特許印紙を貼付した書面	-
IX-19	要約書とともに提示する図の番 号	1	
IX-20	国際出願の使用言語名:	日本語	

特許協力条約に基づく国際出願願書

547878W001

原本（出願用） - 印刷日時 2003年11月19日 (19.11.2003) 水曜日 10時55分55秒

X-1	提出者の記名押印	
X-1-1	氏名(姓名)	宮田 金雄 

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類 の実際の受理の日	26.11.03
10-2	図面：	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類 を補完する書類又は図面であつ てその後期間内に提出されたも のの実際の受理の日（訂正日）	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づ く必要な補完の期間内の受理の 日	
10-5	出願人により特定された国際調 査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際 調査機関に調査用写しを送付し ていない	

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

明 細 書

微量含有物の分析方法

5 技術分野

この発明は、材料中の微量含有物の分析方法に関するものであり、詳しくは、材料中に含まれる添加剤などの微量含有物の分析方法に関するものである。

10 背景技術

第22図は、例えば「高分子添加剤の分離・分析技術」技術情報協会編の19頁から21頁に記載されている、ポリプロピレン（PPと略記する）やポリエチレン（PEと略記する）などのポリオレフィン系樹脂中に含まれる添加剤を分析する従来の方法の系統図である。

- 15 最初に、試料であるポリオレフィン系樹脂のペレットから、沸点近くまで加熱したクロロホルムなどの溶剤を用い、8時間かけて添加剤を抽出する（A処理と称す）。しかも、この抽出処理を2回行い、すべての添加剤を抽出する。

- 次に、クロロホルム抽出成分を脱クロロホルムした後、加熱したアセ
20 トンで1時間の還流抽出（B処理と称す）を行い、脱アセトンした後の抽出物を、液体クロマトグラフ分析装置やガスクロマトグラフ分析装置を用いて分析し、酸化防止剤や難燃剤などの添加剤を、同定し、定量する。

- また、クロロホルム抽出残については、加熱したジメチルホルムアミ
25 ド（DMFと略記する）により4時間の抽出（C処理と称す）を行い、抽出物を赤外分光分析装置により分析し、金属不活性剤などの添加剤を

同定する。

A処理で用いる溶剤には、クロロホルムの他に、容量比で1:1のアセトンとトルエンとの混合溶剤も用いられている。

- 5 A処理の方法としては、例えばソックスレー抽出法が用いられており、この抽出処理は2回に限定されるものではなく、必要に応じて2回以上も行われている。そして、A処理に用いられるソックスレー抽出法では、溶液を還流して抽出するので一定量の溶液が必要であり、例えばクロロホルムとして約 100ml が必要である。そのため、試料ペレットとしては 10g 程度が用いられる。

- 10 それと、A処理では、沸点近くまで加熱した溶剤で抽出を行うため、母材の樹脂も一部抽出され分析の妨害となるので、クロロホルム抽出成分を、添加剤のみを抽出するアセトンで再抽出処理をして、分析の妨害成分となる樹脂成分を除いている。

- 15 また、A処理において、添加剤のみを抽出する溶剤を用いると、抽出時間がさらに長くなる。

- 上記のように、従来の微量含有物の分析方法は、抽出処理された含有物を分析する工程では、機器分析を用いるため、長時間を要しないが、試料調製工程においては、同じ方法での長時間の抽出処理が複数回あるとともに、複数の異なる方法での抽出処理もあり、非常に長時間を要し、
- 20 微量含有物を迅速に同定し定量することができないとの問題があった。

- この発明は、上記のような問題を解決するためになされたものであり、材料中に含まれる微量の含有物を分析する場合の試料調製が、長時間の抽出処理を複数回することなしに、しかも、複数の異なる抽出処理もすることなしに、1回の短時間での抽出処理により行われ、材料中の微量
- 25 含有物を迅速に分析する方法を提供するものである。

発明の開示

本発明に係る第 1 の微量含有物の分析方法は、材料中の含有物を溶剤で抽出し、この抽出物を分析する微量含有物の分析方法において、分析される材料の試料片を試料台上に載置する工程と、試料片から含有物を抽出する溶剤を試料台に滴下し、試料台と試料台に載置された試料片との隙間に溶剤を注入する工程と、室温において試料台と試料片との隙間に注入された溶剤を保持し、試料台と試料片との隙間に保持された溶剤により、試料片から含有物を抽出する工程と、試料片から抽出された含有物を分析する工程とからなるものである。

10 これによれば、抽出時間が短くなり、少量の試料片による材料中の含有物の精度の良い分析が、短時間にできる。

本発明に係る第 2 の微量含有物の分析方法は、上記第 1 の微量含有物の分析方法において、試料片から抽出された含有物を分析する工程が、試料片から溶剤中に抽出された含有物を抽出溶剤とともに分析すること
15 である。

これによれば、抽出時間が短くなり、少量の試料片による材料中の含有物の精度の良い分析が、クロマトグラフ分析法により、短時間にできる。

本発明に係る第 3 の微量含有物の分析方法は、上記第 1 の微量含有物の分析方法において、試料片から抽出された含有物を分析する工程が、試料片から溶剤中に抽出された含有物を、溶剤を揮発させて、試料台として用いた基板の表面に析出させ、この基板表面に析出された含有物を分析することである。

これによれば、抽出時間が短くなり、少量の試料片による材料中の含有物の精度の良い分析が、表面分析法により、短時間にできる。
25

本発明に係る第 4 の微量含有物の分析方法は、上記第 3 の微量含有物

の分析方法において、基板表面に析出された含有物を分析する方法が、飛行時間型二次イオン質量分析法である。

これによれば、抽出時間が短くなり、少量の試料片による材料中の含有物の精度の良い分析が、短時間にできる。特に微量な含有物の分析が可能になる。

本発明に係る第 5 の微量含有物の分析方法は、上記第 1 の微量含有物の分析方法において、試料片から含有物を抽出する工程が、室温において試料台と試料片との隙間に溶剤を保持した状態で振動を加え、試料台と試料片との隙間に保持された溶剤により、試料片から含有物を抽出することである。

これによれば、抽出時間が短くなり、少量の試料片による材料中の含有物の精度の良い分析が、短時間にできる。特に、試料片からの抽出物の量が増加し、抽出物の分析精度が向上する。

本発明に係る第 6 の微量含有物の分析方法は、上記第 1 の微量含有物の分析方法において、試料片から含有物を抽出する工程が、抽出に用いる溶剤の室温における飽和蒸気雰囲気中で、試料台と試料片との隙間に溶剤を保持し、試料台と試料片との隙間に保持された溶剤により、試料片から含有物を抽出することである。

これによれば、抽出時間が短くなり、少量の試料片による材料中の含有物の精度の良い分析が、短時間にできる。特に、抽出に用いる溶剤の再滴下が不要となり、分析プロセスが簡便となる。

本発明に係る第 7 の微量含有物の分析方法は、上記第 4 の微量含有物の分析方法において、試料台と試料片との隙間に保持され、試料片から含有物を抽出する溶剤が、この溶剤に溶解する銀化合物を添加した溶液である。

これによれば、抽出時間が短くなり、少量の試料片による材料中の含

有物の精度の良い分析が、短時間にできる。特に、材料中の抽出物を、飛行時間型二次イオン質量分析法で分析する感度が、大幅に向上する。

図面の簡単な説明

- 5 第1図は本発明の材料中の微量含有物を分析する方法を説明する工程図、第2図は本発明の分析方法における抽出溶剤を滴下した状態を示す図、第3図は本発明の分析方法における抽出物を分析装置で分析する検体を調製する第1の方法を示す図、第4図は本発明の分析方法における抽出物を分析装置で分析する検体を調製する第2の方法を示す図、第5
- 10 図は実施例1の測定結果の一例としての酸化防止剤を500ppm含有するHDPEペレットから抽出した抽出溶液のクロマトグラム、第6図は実施例1の50ppm、100ppm、500ppm、1000ppmの各濃度の酸化防止剤を含有するHDPEペレットから抽出した抽出溶液を分析したクロマトグラムのピークAの面積と酸化防止剤の含有濃度との関係を示す図、第
- 15 7図は実施例2の測定結果の一例としての臭素系難燃剤を0.1%含有するPPペレットから抽出した抽出物の赤外吸収スペクトル、第8図は実施例2の0.1%、1%、10%の各濃度の臭素系難燃剤を含有するPPペレットから抽出した抽出物を分析した赤外吸収ピークの吸光度と臭素系難燃剤の含有濃度との関係を示す図、第9図は実施例3の測定結果の一例
- 20 としての臭素系難燃剤を0.1%含有するPPペレットから抽出した抽出物の光電子分光スペクトル、第10図は実施例3の0.1%、1%、10%の各濃度の臭素系難燃剤を含有するPPペレットから抽出した抽出物を分析した光電子分光スペクトルの69eV付近のピーク面積値と臭素系難燃剤の含有濃度との関係を示す図、第11図は実施例4の測定結果の一例
- 25 としての酸化防止剤を500ppm含有するHDPEペレットから抽出した抽出物の質量スペクトル、第12図は実施例4の10ppm、50ppm、

100ppm、500ppm、1000ppmの各濃度の酸化防止剤を含有するH D P
E ペレットから抽出した抽出物を分析した質量スペクトルのピーク面積
比 ($^{77}\text{Si}^+ / ^{28}\text{Si}^+$) と酸化防止剤の含有濃度との関係を示す図、第
1 3 図は実施例 5 の測定結果の一例としての臭素系難燃剤を100ppm含
5 有する P P ペレットから抽出した抽出物の質量スペクトル、第 1 4 図は
実施例 5 の 1ppm、10ppm、100ppm、1000ppm、1%、10%の各濃度の
臭素系難燃剤を含有する P P ペレットから抽出した抽出物を分析して得
られた質量スペクトルのピーク面積比 ($^{79}\text{Br}^- / ^{107}\text{Ag}^-$) と臭素系難燃
剤の含有濃度との関係を示す図、第 1 5 図は実施例 6 の測定結果の一例
10 としての臭素系難燃剤を0.1%含有する H I P S ペレットから抽出した
抽出物の質量スペクトル、第 1 6 図は実施例 6 の 0.1%、1%、10%の各
濃度の臭素系難燃剤を含有する H I P S ペレットから抽出した抽出物を
分析して得られた質量スペクトルのピーク面積比 ($^{106}\text{Br}^+ / ^{107}\text{Ag}^+$) と臭素系難燃剤の含有濃度との関係を示す図、第 1 7 図は実施
15 例 7 における試料片から含有物を抽出する状態を示す図、第 1 8 図は実
施例 7 の方法により酸化防止剤を500ppm含有する H D P E ペレットか
ら抽出した抽出物の質量スペクトル、第 1 9 図は実施例 8 における試料
片から含有物を抽出する状態を示す図、第 2 0 図は実施例 8 の方法によ
り臭素系難燃剤を100ppm含有する P P ペレットから抽出した抽出物の
20 質量スペクトル、第 2 1 図は実施例 9 の方法により臭素系難燃剤を
0.1%含有する H I P S ペレットから抽出した抽出物の質量スペクトル、
第 2 2 図はポリオレフィン系樹脂中に含まれる添加剤を分析する従来の
方法の系統図である。

25 発明を実施するための最良の形態

第 1 図は本発明の材料中の微量含有物を分析する方法を説明する工程

図である。

- 第1の工程は、分析する物質を含有する材料の試料片1を試料台2上に載置する{第1図(a)}。第2の工程は、試料片1から含有物を抽出する溶剤3を、試料台2に滴下し、試料台2と試料片1との隙間に注入する{第1図(b)}。第3の工程は、室温において試料台2と試料片1との隙間に注入された溶剤3を短時間保持し、試料台2と試料片1との隙間に保持された溶剤3により、試料片1から分析する含有物を抽出する{第1図(c)}。第4の工程は、試料片1から抽出された含有物を機器分析装置10にて分析する{第1図(d)}。
- 10 本発明の分析方法において、分析対象となる材料は、プラスチック、ゴム、接着剤、封止樹脂、注形樹脂などの高分子材料が挙げられる。これらの材料は、原材料の状態ばかりではなく、機器の筐体、モールド製品、プリント配線板などの機器の部品に用いられた状態の材料も分析対象である。
- 15 本発明の分析方法において、分析する含有物としては、材料の酸化防止剤、難燃剤、硬化触媒、加工助剤などの副資材や、原材料製造時や材料を各種製品の部材へ成形加工する時に含有される可能性がある微量な物質などが挙げられるが、対象となる材料から溶剤により抽出されるものであれば特に限定されない。
- 20 本発明の分析方法において、試料片は、樹脂のペレットの1粒程度の少量(例えば、重量で0.1~0.5g)であっても良い。
- 本発明の分析方法において、試料片を載置する試料台は、試料片を載置できる平坦な面を有するものであれば良く、特に基板が好ましい。試料台の材質としては、分析される物質を含まない、ガラス材料、無機材料、金属材料、耐薬品性を有するプラスチック材料など挙げられる。
- 25 分析方法が、液体クロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ法ないし液

体クロマトグラフ質量分析法の場合では、具体的には、ガラス基板、シリコン基板、ゲルマニウム基板、銀基板、金基板、テフロン基板、テフロンをコーティングしたステンレス（SUSと略記する）の基板、ガラスシャーレ、銀容器、金容器、テフロン容器などが用いられる。また、
5 分析方法が、赤外分光分析の場合は、具体的には、シリコン基板、ゲルマニウム基板、テフロンをコーティングしたSUSの基板などが用いられる。また、分析方法が、X線光電子分光法の場合は、シリコン基板が用いられる。また、分析方法が、飛行時間型二次イオン質量分析法の場合は、シリコン基板、ゲルマニウム基板、銀基板、金基板、銀や金をめ
10 っきしたSUSの基板などが用いられる。

第2図は、本発明の分析方法における抽出溶剤を滴下した状態を示す図である。第2図に示すように、試料片1のペレットを載置した試料台2である基板へ、マイクロシリンジ4を用いて抽出溶剤3を滴下する。滴下量は、少なくとも基板2と試料片1との隙間を満たすことができる
15 量から試料片の体積の2倍の量であれば良く、例えば、試料片1が1粒の樹脂ペレットであれば、5~100 μ lである。そして、滴下する場所は基板2上であれば特に限定されないが、基板2の試料片1が載置された部分の近傍、特に、試料片1が載置された部分と載置されていない部分との境界部に滴下するのが、基板2と試料片1との隙間に溶剤3を効率
20 良く注入することができるので好ましい。

本発明の分析方法における、試料片1からの含有物の抽出は、少なくとも基板2と試料片1との隙間に溶剤3が保持される状態を、室温にて短時間維持し、試料片に接した溶剤3、特に、基板2と試料片1との隙間の溶剤3中に含有物を抽出する。この時、溶剤が揮発して減少する
25 で、所定の時間が経過後、溶剤3を再度滴下しても良い。抽出時間、すなわち基板2と試料片1との隙間に溶剤3が保持される状態を維持し、

含有物を抽出する時間は、例えば、試料片 1 が 1 粒の樹脂ペレットであれば、0.5～30分が好ましく、0.5～15分がさらに好ましい。この時間が0.5分未満であると、抽出が不十分となり、分析精度が低下する。また、30分より長くても、抽出量が増えることなく、再度滴下する回数
5 が増えるのみで、分析プロセスが複雑となるとともに、分析時間が長くなる。

また、試料片 1 から溶剤 3 への含有物の抽出量を増やすため、抽出処理中に基板 2 を振動しても良い。振動方法としては、超音波洗浄器や振とう器を用いたり、超音波振動子を基板 2 に貼り付ける方法が挙げられ
10 る。

また、基板 2 と、試料片 1 と、基板 2 と試料片 1 との隙間に保持された溶剤 3 とを密閉容器中において、抽出溶剤 3 と同じ溶剤の飽和蒸気雰囲気中で溶剤 3 による試料片 1 からの含有物の抽出を行っても良い。このようにすると、揮発による溶剤 3 の消失が防止でき、追加の溶剤滴下
15 が不要となり、分析プロセスが簡易となる。

第 3 図は、本発明の分析方法における、抽出物を分析装置で分析する検体を調製する第 1 の方法を示す図である。この第 1 の方法は、特に、液体クロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ法ないし液体クロマトグラフ質量分析法などのクロマトグラフ分析法にて抽出物を分析する場合に
20 用いるものであり、第 3 図に示すように、抽出物を含有した溶液 5 を基板 2 から、マイクロシリンジ 6 を用いて試料容器 7 に採取する。そして、この採取された溶液 5 が分析装置に注入され、材料中の含有物が分析される。

第 4 図は、本発明の分析方法における、抽出物を分析装置で分析する
25 検体を調製する第 2 の方法を示す図である。この第 2 の方法は、蛍光 X 線分析法、飛行時間型二次イオン質量分析法、赤外分光分析法ないし X

線光電子分光分析法のいずれかにて抽出物を分析する場合に用いるのも
であり、第4図に示すように、抽出物を含有した溶液5の溶剤3を揮
発して、抽出物8を基板2の表面に析出さす。そして、抽出物8が析出
された基板表面を分析装置で直接分析する。

- 5 本発明の分析方法において、特に、抽出物を飛行時間型二次イオン質
量分析法で分析する場合、抽出物が多いと析出部分が帯電するので、帯
電を防止のため、基板には、銀、金、銀または金をめっきしたSUSの
基板を用いるのが好ましい。

- 10 本発明の分析方法において、抽出に用いる溶剤は、室温にて、材料を
分解することなく含有物を抽出するものが用いられる。用いられる溶剤
のグレードは、含有物の分析におよぼす影響が小さいので、分析用グレ
ードの純度を有するものが好ましい。

- 15 本発明の分析方法において、特に、飛行時間型二次イオン質量分析法
で抽出物を分析する場合は、含有物を抽出する溶剤に溶解し、測定対象
物質を不純物として含まない銀化合物を添加した溶液を用いると、帯電
する基板を用いても帯電が防止できるとともに、分析感度が上がり、分
析精度が向上する。

- 20 本発明の分析方法では、試料台上に試料片を載置し、滴下により試料
台と試料片との隙間に溶剤を注入し、注入された溶剤を試料台と試料片
との隙間に保持し、この保持された溶剤で含有物を抽出して、抽出物を
機器分析するので、抽出時間が短くなり、少量の試料片による材料中の
含有物の精度の良い分析が、短時間にできる。

以下、さらに具体的な本発明の実施例を示すが、本発明がこれら実施
例に限定されるものではない。

- 25 実施例1.

試料として、酸化防止剤を重量含有率で、50ppm、100ppm、

500ppm、1000ppmの各々を含有した高密度ポリエチレン（HDPEと略記する）を準備した。HDPEにはHJ340（日本ポリケム（株）社製）を用い、酸化防止剤には、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン（英語名：1,3,5-Tri methyl-2,4,6- tris(3,5- di-tert-buthyl-4-hydroxybenzyl)benzene）
 5 {商品名:Irganox1330:Aldrich社製}を用いた。試料片1として、上記各濃度に相当する酸化防止剤をHDPEに添加して混練し、1粒の寸法が5mm×3mm×3mmで重量が約2gのペレットを調製した。

第2図に示すのと同様にして、試料片1であるHDPEペレットの1
 10 粒を試料台2であるシリコン基板に載置し、試料片1であるHDPEペレットの近傍に、マイクロシリンジ4を用い抽出溶剤3であるクロロホルムの20 μ lを滴下し、HDPEペレットとシリコン基板との隙間にクロロホルムを注入し、保持した。クロロホルムは、HDPEを抽出せず、
 15 上記酸化防止剤を抽出する溶媒である。滴下後10分間、室温で放置するが、この間にクロロホルムが揮発して減少するので、2分間おきに、20 μ lのクロロホルムを追加して滴下した。用いたクロロホルムは、液体クロマトグラフ用グレード（和光純薬工業（株）社製）である。

第3図に示すのと同様にして、10分間放置後、試料片1であるHDPEペレットと試料台2であるシリコン基板との隙間の抽出物を含有した溶液5であるクロロホルム溶液をマイクロシリンジ6を用いて試料容器7に移し、50 μ lに定容した。ここまでの所要時間は12分であった。
 20 この試料容器7中の溶液を液体クロマトグラフ質量分析装置に注入して、酸化防止剤量を測定した。

液体クロマトグラフ装置はHP8900型（アジレントテクノロジー
 25 社製）を、質量分析装置はLC-mate型（日本電子（株）社製）を、有機物分離用カラムは、内径4.6mm×長さ150mmであるInertsil OD

S-3 型 {GLサイエンス社製} を使用した。液体クロマトグラフの測定条件は、溶離液をメタノールと水のグラジエントモードとし、流量は 1ml/分とした。質量分析の測定条件は、イオン化法として大気圧化学イオン化法を用い、正イオンモードとし、測定範囲は、フラグメントの質量数 m と電荷 z との比である質量電荷比 (m/z と略記する) が 1~1000 とし、スキャン測定した。

第 5 図は、測定結果の一例としての酸化防止剤を 500ppm 含有する HDPE ペレットから抽出した抽出溶液のクロマトグラムである。ピーク A は酸化防止剤の分離ピークを示し、ピーク B は同ペレットに含有するシランカップリング剤のものである。これらピークの同定は当該物質の標準試料測定による質量スペクトルおよびクロマトグラムの保持時間の照合により確認した。ピーク A のピーク面積値は、5000counts であった。

第 6 図は上記の 50ppm、100ppm、500ppm、1000ppm の各濃度の酸化防止剤を含有する HDPE ペレットから抽出した抽出溶液を分析したクロマトグラムのピーク A の面積と酸化防止剤の含有濃度との関係を示す図である。酸化防止剤の含有濃度とクロマトグラムのピーク A の面積との間に良好な直線関係が認められた。

本実施例では、HDPE ペレットから含有物である酸化防止剤を抽出処理する時間は 12 分間であり、短時間の抽出処理により含有物の酸化防止剤を定量分析することが可能であることが判明した。このように、本実施例での分析方法では、従来の方法に比べ、抽出処理時間が大幅に短縮され、HDPE 中の含有物である酸化防止剤を迅速に分析することができた。

25 実施例 2.

試料として、添加剤である臭素系難燃剤を重量含有率で、0.1%、1%、

10%の各々を含有したPPを準備した。PPにはBCO3B {日本ポリケム (株) 社製} を用い、臭素系難燃剤にはデカブロモジフェニルエーテル {英語名: Decabromodiphenylether} {和光純薬工業 (株) 社製} を用いた。試料片1として、上記各濃度に相当する臭素系難燃剤をPPに添加して混練し、1粒の寸法が5mm×3mm×3mmで重量が約0.3gのペレットを調製した。

第2図に示すのと同様に、試料片1であるPPペレットの1粒を、試料台2であるフッ素樹脂コーティングされたSUS基板に載置し、PPペレットの近傍に、マイクロシリンジ4を用い抽出溶剤3であるトルエンの20 μ lを滴下し、PPペレットとフッ素樹脂コーティングされたSUS基板との隙間にトルエンを注入し、保持した。トルエンは、PPを抽出せず、上記臭素系難燃剤を抽出する溶媒である。滴下後10分間、室温で放置するが、この間にトルエンが揮発して減少するので、5分間後に、20 μ lのトルエンを追加して滴下した。用いたトルエンは、液体クロマトグラフ用グレード {和光純薬工業 (株) 社製} である。

最初のトルエン滴下から10分間後は、滴下したトルエンは揮発しており、PPペレットおよび上記基板は乾燥状態になった。そして、上記基板からPPペレットを取り去ると、第4図に示したのと同様、基板表面には、ペレットからの抽出物が濃縮物として析出していた。

この基板表面の析出物を顕微フーリエ変換赤外分光法で分析した。顕微フーリエ変換赤外分光装置はJIR-5500型 {日本電子 (株) 社製} を使用した。測定条件は、反射モードとし、測定波数範囲は、700~4000 cm^{-1} 、波数分解能は2 cm^{-1} とした。

第7図は、測定結果の一例としての臭素系難燃剤を0.1%含有するPPペレットから抽出した抽出物の赤外吸収スペクトルである。第7図に示すように、1300 cm^{-1} 付近にデカブロモジフェニルエーテルに起因す

る赤外吸収ピークが認められた。

第8図は、上記の0.1%、1%、10%の各濃度の臭素系難燃剤を含有するPPペレットから抽出した抽出物を分析した赤外吸収ピークの吸光度と臭素系難燃剤の含有濃度との関係を示す図である。臭素系難燃剤の含有濃度と赤外吸収ピークの吸光度との間に良好な直線関係が認められた。

本実施例では、PPペレットから含有物である臭素系難燃剤を抽出処理する時間は10分間であり、短時間の抽出処理により含有物の臭素系難燃剤を定量分析することが可能であることが判明した。このように、本実施例での分析方法では、従来の方法に比べ、抽出処理時間が大幅に短縮され、PP中の含有物である臭素系難燃剤を迅速に分析することができた。

実施例3.

試料台2である基板にシリコン基板を用いた以外、実施例2と同様にして、抽出溶剤の滴下処理、抽出処理、抽出物の析出固化処理を行った。本実施例では、基板表面の析出物をX線光電子分光分析法で分析した。X線光電子分光装置は、QUANTUM2000型〔フィジカルエレクトロニクス社製〕を使用し、測定範囲は60～80eVとした。

第9図は、測定結果の一例としての臭素系難燃剤を0.1%含有するPPペレットから抽出した抽出物の光電子分光スペクトルである。第9図に示すように、69eV付近にデカブロモジフェニルエーテルの臭素の $3d_{3/2}$ 軌道および $3d_{5/2}$ 軌道に起因する光電子分光スペクトルが明瞭に認められ、このスペクトルのピーク面積値は20であった。

第10図は、上記の0.1%、1%、10%の各濃度の臭素系難燃剤を含有するPPペレットから抽出した抽出物を分析した光電子分光スペクトルの69eVのピーク面積値と臭素系難燃剤の含有濃度との関係を示す図である。臭素系難燃剤の含有濃度と上記ピーク面積値との間に良好な直線

関係が認められた。

本実施例でも、P Pペレットから含有物である臭素系難燃剤を抽出処理する時間は10分間であり、短時間の抽出処理により含有物の臭素系難燃剤を定量分析することが可能であることが判明した。このように、

- 5 本実施例での分析方法でも、従来の方法に比べ、抽出処理時間が大幅に短縮され、P P中の含有物である臭素系難燃剤を迅速に分析することができた。

実施例 4.

- 試料片 1 として、酸化防止剤を重量含有率で、10ppm、50ppm、
10 100ppm、500ppm、1000ppmの各々を含有したH D P Eペレットを調製した以外、実施例 1 と同様にして、抽出溶剤の滴下処理、抽出処理を行った。本実施例では、最初にクロロホルムを滴下した10分間後、クロロホルムの再滴下はおこなわず、2分間室温に放置しクロロホルムを揮発させ、基板表面にペレットからの抽出物を濃縮物として析出させた。

- 15 本実施例では、基板表面の析出物を飛行時間型二次イオン質量分析法で分析した。飛行時間型二次イオン質量分析装置は、TRIFT II 型 {アルバックファイ社製} を使用した。測定条件は、一次イオンとして $^{69}\text{Ga}^+$ イオンを用い、二次イオンの測定モードは正イオンモード、測定範囲は、 $m/z=1\sim 1000$ 、質量分解能は $\Delta M/M=5000$ 程度とした。

- 20 第 1 1 図は、測定結果の一例としての酸化防止剤を500ppm含有するH D P Eペレットから抽出した抽出物の質量スペクトルである。第 1 1 図に示すように、 m/z が775に酸化防止剤のフラグメントに起因する質量ピークが認められた。この m/z が775のピークの面積 $^{775}\text{M}^+$ を、基板のシリコンのフラグメントによる m/z が28のピークの面積 $^{28}\text{Si}^+$ で規格化した ($^{775}\text{M}^+ / ^{28}\text{Si}^+$) 面積比の値を用いて定量分析した。酸化
25 防止剤を500ppm含有するH D P Eペレットから抽出した抽出物の上記

面積比の値は5であった。

第12図は、上記の10ppm、50ppm、100ppm、500ppm、1000ppmの各濃度の酸化防止剤を含有するHDPEペレットから抽出した抽出物を分析した質量スペクトルのピーク面積比 ($^{77}\text{Si}^+ / ^{28}\text{Si}^+$) と酸化防止剤の含有濃度との関係を示す図である。酸化防止剤の含有濃度とピーク面積比 ($^{77}\text{Si}^+ / ^{28}\text{Si}^+$) との間に良好な直線関係が認められ、特に、10ppmとの微量な濃度まで検出可能であった。

本実施例では、HDPEペレットからの含有物である酸化防止剤の抽出処理時間は12分間であり、短時間の抽出処理により含有物の酸化防止剤を微量な濃度まで定量分析することが可能であることが判明した。このように、本実施例での分析方法でも、従来の方法に比べ、抽出処理時間が大幅に短縮でき、HDPE中に10ppmと微量に含有する酸化防止剤を迅速に分析することができた。

実施例5.

試料片1として、実施例2と同様な方法により、臭素系難燃剤を重量含有率で、1ppm、10ppm、100ppm、1000ppm、1%、10%の各濃度で含有したPPペレットを調製した。次に、試料台2である基板に銀基板を用いた以外、実施例2と同様に、基板表面に、PPペレットからの抽出物を、濃縮物として析出させた。

本実施例では、基板表面の析出物を飛行時間型二次イオン質量分析法で分析した。飛行時間型二次イオン質量分析装置は、TRIFT II型（アルバックファイ社製）を使用した。測定条件は、一次イオンとして $^{69}\text{Ga}^+$ イオンを用い、二次イオンの測定モードは負イオンモード、測定範囲は $m/z=1\sim 200$ 、質量分解能は $\Delta M/M=5000$ 程度とした。

第13図は、測定結果の一例としての臭素系難燃剤を100ppm含有するPPペレットから抽出した抽出物の質量スペクトルである。第13図

に示すように、 m/z が79に臭素元素のフラグメントに起因する質量スペクトルのピークが認められた。この m/z が79のピーク面積 $^{79}\text{Br}^-$ を、基板の銀のフラグメントによる m/z が107ピーク面積 $^{107}\text{Ag}^-$ で規格化した($^{79}\text{Br}^-/^{107}\text{Ag}^-$)ピーク面積比の値を用いて定量分析した。

- 5 第14図は、上記の1ppm、10ppm、100ppm、1000ppm、1%、10%の各濃度の臭素系難燃剤を含有するPPペレットから抽出した抽出物を分析して得られた質量スペクトルのピーク面積比($^{79}\text{Br}^-/^{107}\text{Ag}^-$)と臭素系難燃剤の含有濃度との関係を示す図である。臭素系難燃剤の含有濃度とピーク面積比との間に良好な直線関係が認められ、1ppmとの微量な濃度まで検出可能であった。本実施例では、PPペレットの試料片1から、含有物である臭素系難燃剤の抽出処理時間は10分間であり、短時間の抽出処理により含有物の臭素系難燃剤を微量な濃度まで定量分析することが可能であることが判明した。

- 15 このように、本実施例での分析方法でも、従来の方法に比べ、抽出処理時間が大幅に短縮でき、PP中に1ppmと微量に含有する臭素系難燃剤を迅速に分析することができた。

実施例6.

- 20 試料として、添加剤である臭素系難燃剤を重量含有率で0.1%、1%、10%、含有させた耐衝撃性ポリスチレン(HIPSと略記する)を準備した。HIPSにはH8.67-2{PSジャパン(株)社製}を用い、臭素系難燃剤にはデカブロモジフェニルエーテル{和光純薬工業(株)社製}を用いた。試料片1として、上記各濃度に相当する臭素系難燃剤をHIPSに添加して混練し、1粒の寸法が5mm×3mm×3mmで重量が約0.3gのペレットを調製した。

- 25 第2図に示すのと同様にして、試料片1であるHIPSペレットの1粒を試料台2である銀基板に載置し、HIPSペレットの近傍に、マイ

クロシリンジ 4 を用い抽出溶剤 3 のトルエンとメタノールとの混合溶剤（容積比でトルエン：メタノール＝1：1）の $20\mu\text{l}$ を滴下し、H I P S ペレットと銀の基板との隙間に混合溶剤を注入し、保持した。この混合溶剤は、H I P S と臭素系難燃剤とを共に抽出する溶剤である。そこで、滴下 30 秒間後、H I P S ペレットを銀基板から取り除き、H I P S ペレットが取り除かれた銀基板の表面に窒素ガスを 30 秒間吹き付け、臭素系難燃剤を含有する溶液を乾燥し、銀基板表面に抽出物を析出させた。この混合溶剤滴下から銀基板表面に抽出物を析出させるまでの処理時間は約 1 分間であった。

- 10 本実施例の抽出処理に用いるトルエンとメタノールとのグレードは液体クロマトグラフ用グレード {和光純薬工業（株）製} である。

本実施例では、基板表面の析出物を飛行時間型二次イオン質量分析法で分析した。飛行時間型二次イオン質量分析装置は、TRIFT II 型 {アルバックファイ社製} を使用した。測定条件は、一次イオンとして $^{69}\text{Ga}^+$ イオンを用い、二次イオンの測定モードは正イオンモード、測定範囲は $m/z=1\sim 1500$ 、質量分解能は $\Delta M/M=5000$ 程度とした。

- 第 15 図は測定結果の一例としての臭素系難燃剤を 0.1% 含有する H I P S ペレットから抽出した抽出物の質量スペクトルである。第 15 図に示すように、 m/z が 1068 に臭素系難燃剤であるデカブロモジフェニルエーテルのフラグメントによるピーク B^+ と銀のフラグメントによるピーク $A g^+$ とに起因する質量スペクトルのピークが認められた。この m/z が 1068 のピークの面積 $^{1068}(B+A g)^+$ を、基板の銀のフラグメントによる m/z が 107 のピーク面積 $^{107}Ag^+$ で規格化した $\{^{1068}(B+A g)^+/^{107}Ag^+\}$ ピーク面積比の値を用いて定量分析した。臭素系難燃剤を 0.1% 含有する H I P S ペレットから抽出した抽出物の上記面積比の値は 0.005 であった。

第16図は、上記の0.1%、1%、10%の各濃度の臭素系難燃剤を含有するHIPSペレットから抽出した抽出物を分析して得られた質量スペクトルのピーク面積比 $\{^{106}8(B+Ag)^+ / ^{107}Ag^+\}$ と臭素系難燃剤の含有濃度との関係を示す図である。臭素系難燃剤の含有濃度とピーク面積比との間に良好な直線関係が認められた。本実施例では、HIPSペレットから、含有物である臭素系難燃剤の抽出処理時間は1分間であり、極端に短い時間の抽出処理により含有物の臭素系難燃剤を微量な濃度まで定量分析することが可能であることが判明した。

このように、本実施例での分析方法では、従来の方法に比べ、抽出処理時間が大幅に短縮でき、しかも、HIPS中の臭素系難燃剤など、含有物を抽出する溶剤に溶解する母材中に含まれる含有物でも迅速に分析することができた。

実施例7.

本実施例では、実施例4と同様にして、酸化防止剤を重量含有率で500ppm含有させたHDPEペレットを調製した。この試料片1であるHDPEペレットを試料台2であるシリコン基板に載置し、実施例4と同様にして、抽出溶剤3のクロホルムを滴下し、HDPEペレットとシリコン基板との隙間にクロロホルムを注入し、保持した。そして、実施例4と同様の12分間の処理にて、溶剤に酸化防止剤を抽出し、この抽出物の酸化防止剤を基板表面に濃縮物として析出させた。

第17図は、本実施例における試料片から含有物を抽出する状態を示す図である。第17図に示すように、超音波洗浄器41のイオン交換水が注入された洗浄槽42中に設置した支持台43上に、HDPEペレット11を搭載し、HDPEペレット11との隙間にクロロホルム13を保持したシリコン基板12を置いた。そして、抽出処理中、例えば、45kHzの超音波振動をHDPEペレット11とクロロホルム13とシ

リコン基板 12 とに加えた。本実施例で用いた超音波洗浄器は、ブランソンシリーズ 2510J-DTH 型 {ヤマト科学 (株) 製} である。

実施例 4 と同様に、基板表面の析出物を飛行時間型二次イオン質量分析法で分析した。第 18 図は、本実施例の方法により酸化防止剤を
5 500ppm 含有する HDPE ペレットから抽出した抽出物の質量スペクトルである。第 18 図に示すように、 m/z が 775 に酸化防止剤のフラグメントに起因する質量ピークが認められた。この m/z が 775 のピークの面積 $^{775}\text{M}^+$ を、基板のシリコンのフラグメントによる m/z が 28 のピークの面積 $^{28}\text{Si}^+$ で規格化した ($^{775}\text{M}^+ / ^{28}\text{Si}^+$) 面積比の値が 25 と、
10 実施例 4 の抽出処理時に超音波を加えない場合に比べて、5 倍の値であった。すなわち、超音波を加えることにより、酸化防止剤の抽出量が増加した。

本実施例の方法では、含有物の抽出量が増加するので、分析する含有物の量がさらに微量である材料についても、その含有物を短時間に精度
15 よく分析できた。

実施例 8.

本実施例では、実施例 5 と同様に、臭素系難燃剤を重量含有率で 100ppm 含有させた試料片 1 である PP ペレットを調製した。このペレットを試料台 2 である銀基板に載置し、実施例 5 と同様に、抽出溶
20 剤 3 のトルエンを滴下し、PP ペレットと銀基板との隙間にトルエンを注入し、保持した。PP ペレットと銀基板との隙間にトルエンを保持した状態で 10 分間静置して、トルエン中に臭素系難燃剤を抽出し、この抽出物の臭素系難燃剤を銀基板の表面に濃縮物として析出させた。

第 19 図は、本実施例における試料片から含有物を抽出する状態を示
25 す図である。第 19 図に示すように、抽出処理中、PP ペレット 21 を搭載し、PP ペレット 21 との隙間にトルエン 23 を保持した銀基板 2

2は、トルエン蒸気が飽和した密閉容器51中に設置された。この密閉容器51の底部には蒸気発生用トルエン52が入っており、この蒸気発生用トルエン52の上方には孔を有する棚板53が設けられており、この棚板53にPPペレット21を載置し、PPペレット21との隙間にトルエン23を保持した銀基板22を置いた。

すなわち、PPペレット21から臭素系難燃剤を抽出処理中、PPペレット21が、トルエンの飽和蒸気中にあるので、抽出溶剤であるトルエン23の揮発による消失が防止され、トルエン23の再滴下が不要となり、分析プロセスが簡便となる。

10 抽出後、密閉容器51から銀基板22を取り出し、銀基板22からPPペレット21を取り去り、銀基板22表面に窒素ガスを吹きつけて溶剤を乾燥し、臭素系難燃剤を銀基板32表面に濃縮物として析出させた。

本実施例では、実施例5と同様にして、基板表面の析出物を飛行時間型二次イオン質量分析法で分析した。第20図は、本実施例の方法により、臭素系難燃剤を100ppm含有するPPペレットから抽出した抽出物の質量スペクトルである。第20図に示すように、 m/z が79に臭素元素のフラグメントに起因する質量スペクトルのピークが認められた。この m/z が79のピーク面積 $^{79}\text{Br}^-$ を、基板の銀のフラグメントによる m/z が107のピーク面積 $^{107}\text{Ag}^-$ で規格化した $(^{79}\text{Br}^-/^{107}\text{Ag}^-)$ ピーク面積比の値を用いてPPペレット中の臭素系難燃剤を定量分析できた。

すなわち、本実施例の分析方法では、従来の方法に比べ、抽出処理時間が大幅に短縮でき、しかも、抽出溶剤の再滴下が不要となり、さらに簡便なプロセスにより、PP中の含有物である臭素系難燃剤を迅速に分析することができた。

25 実施例9.

本実施例では、実施例6と同様にして、臭素系難燃剤を重量含有率で

0.1%含有させたHIP Sペレットを調製した。

本実施例では、抽出溶剤3に過塩素酸銀を飽和させたトルエンとメタノールとの混合溶液（容積比でトルエン:メタノール=1:1）を用いた以外、実施例6と同様にして、銀基板表面にHIP Sペレットからの
5 抽出物を、濃縮物として析出させた。

本実施例では、基板表面の析出物を飛行時間型二次イオン質量分析法で、実施例6と同様にして分析した。第21図は、本実施例の方法により臭素系難燃剤を0.1%含有するHIP Sペレットから抽出した抽出物の質量スペクトルである。第21図に示すように、 m/z が1068に臭素系
10 難燃剤であるデカブロモジフェニルエーテルと銀とのフラグメントに起因する質量スペクトルのピークが認められた。この m/z が1068のピークの面積 $^{1068}(B+Ag)^+$ を、基板の銀のフラグメントによる m/z が107のピーク面積 $^{107}Ag^+$ で規格化した $\{^{1068}(B+Ag)^+/^{107}Ag^+\}$ ピーク面積比の値が0.05と、実施例6に示す導電性物質である過塩素酸銀を添加
15 しない場合に比べ、10倍大きかった。

すなわち、本実施例の分析方法では、従来の方法に比べ、抽出処理時間が大幅に短縮でき、しかも、抽出物の分析する感度が大幅に向上し、HIP S中の含有物である臭素系難燃剤を高感度で迅速に分析することができた。

20

産業上の利用可能性

本発明による微量含有物の分析方法は、例えば、プラスチック、ゴム、接着剤、封止樹脂、注形樹脂などの高分子材料に含有される添加剤などの微量含有物の分析に用いることができる。さらに、上記高分子材料を用いて製造された筐体、モールド製品、プリント配線板などの部品
25 構成する高分子材料中に含有される微量含有物を分析することができ

る。

請 求 の 範 囲

1. 材料中の含有物を溶剤で抽出し、この抽出物を分析する微量含有物の分析方法において、分析される材料の試料片を試料台上に載置する工程と、上記試料片から含有物を抽出する溶剤を上記試料台に滴下し、上記試料台と上記試料台に載置された上記試料片との隙間に上記溶剤を注入する工程と、室温において上記試料台と上記試料片との隙間に注入された上記溶剤を保持し、上記試料台と上記試料片との隙間に保持された上記溶剤により、上記試料片から含有物を抽出する工程と、上記試料片から抽出された上記含有物を分析する工程とからなることを特徴とする微量含有物の分析方法。

2. 試料片から抽出された含有物を分析する工程が、上記試料片から溶剤中に抽出された含有物を上記抽出溶剤とともに、クロマトグラフ分析法で分析することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の微量含有物の分析方法。

3. 試料片から抽出された含有物を分析する工程が、試料片から溶剤中に抽出された含有物を、上記溶剤を揮発させて、試料台として用いた基板の表面に析出させ、上記基板表面に析出された含有物を分析することであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の微量含有物の分析方法。

4. 基板表面に析出された含有物を分析する方法が、飛行時間型二次イオン質量分析法であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の微量含有物の分析方法。

5. 試料片から含有物を抽出する工程が、室温において試料台と試料片との隙間に溶剤を保持した状態で振動を加え、上記試料台と上記試料片との隙間に保持された上記溶剤により、上記試料片から含有物を抽出す

ることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の微量含有物の分析方法。

6. 試料片から含有物を抽出する工程が、抽出に用いる溶剤の室温における飽和蒸気雰囲気中、試料台と試料片との隙間に溶剤を保持し、上記試料台と上記試料片との隙間に保持された上記溶剤により、上記試料片

5 から含有物を抽出することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の微量含有物の分析方法。

7. 試料台と試料片との隙間に保持され、上記試料片から含有物を抽出する溶剤が、この溶剤に溶解する銀化合物を添加した溶液であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の微量含有物の分析方法。

要 約 書

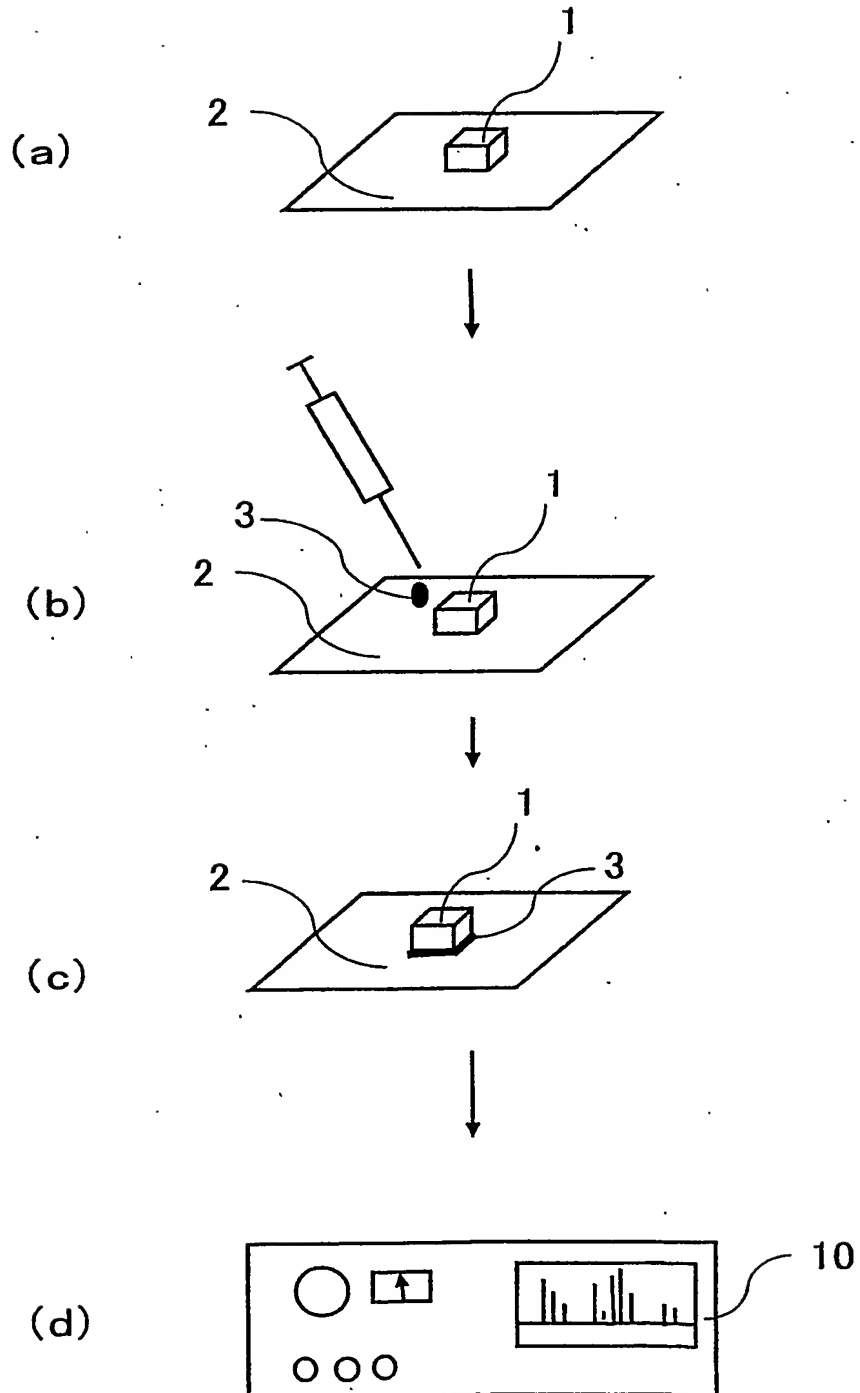
材料中の微量含有物を分析するための試料調製が、長時間の抽出処理をすることなしに、1回の短時間での抽出処理により行われ、材料中の

- 5 微量含有物を迅速に分析する方法を提供する。

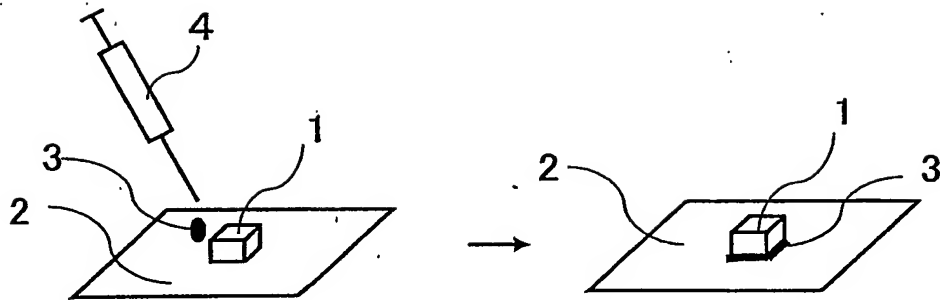
本発明の微量含有物の分析方法は、分析される材料の試料片を試料台上に載置する工程と、試料片から含有物を抽出する溶剤を試料台に滴下し、試料台と試料台に載置された試料片との隙間に溶剤を注入する工程と、室温において試料台と試料片との隙間に注入された溶剤を保持し、

- 10 試料台と試料片との隙間に保持された溶剤により、試料片から含有物を抽出する工程と、試料片から抽出された含有物を分析する工程とからなることである。

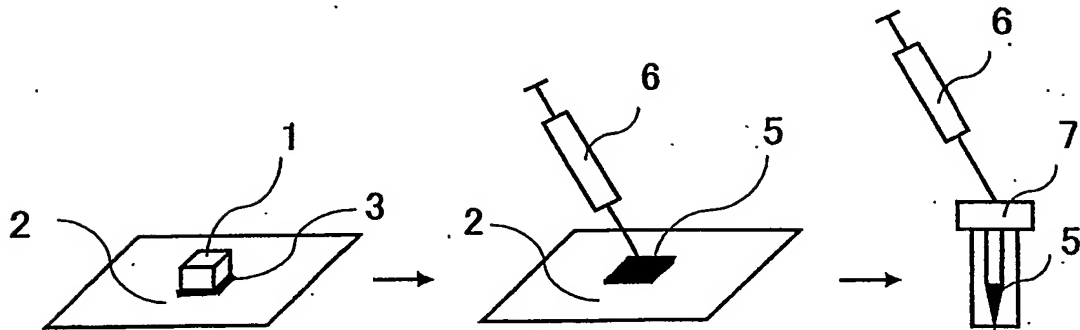
第1図



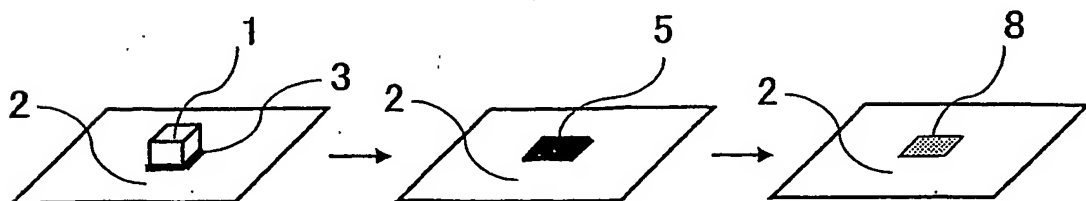
第2図



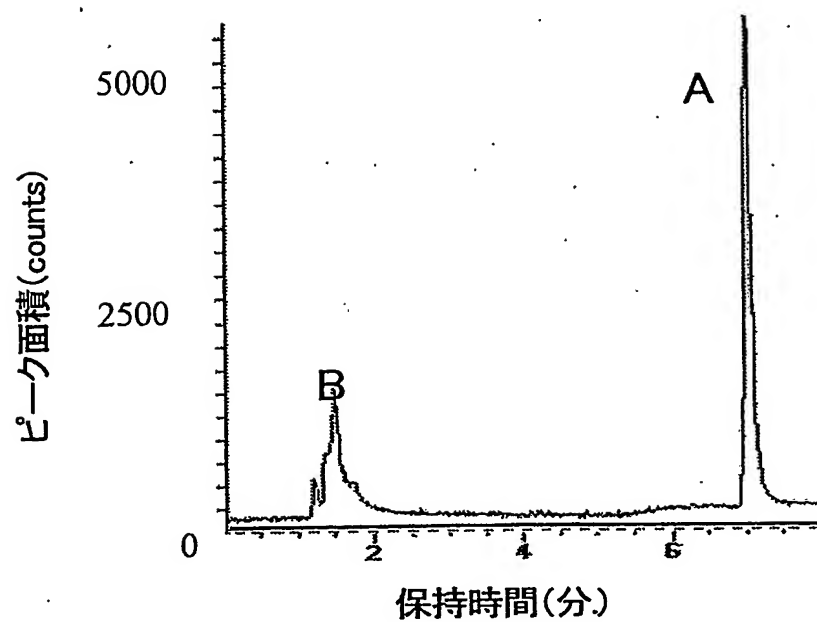
第3図



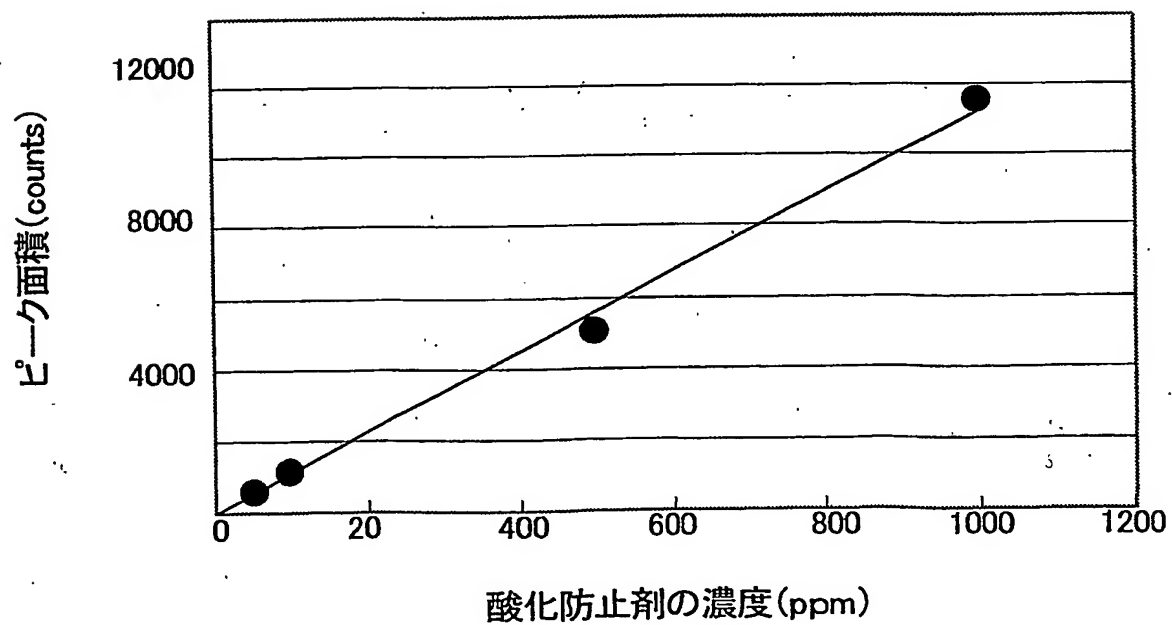
第4図



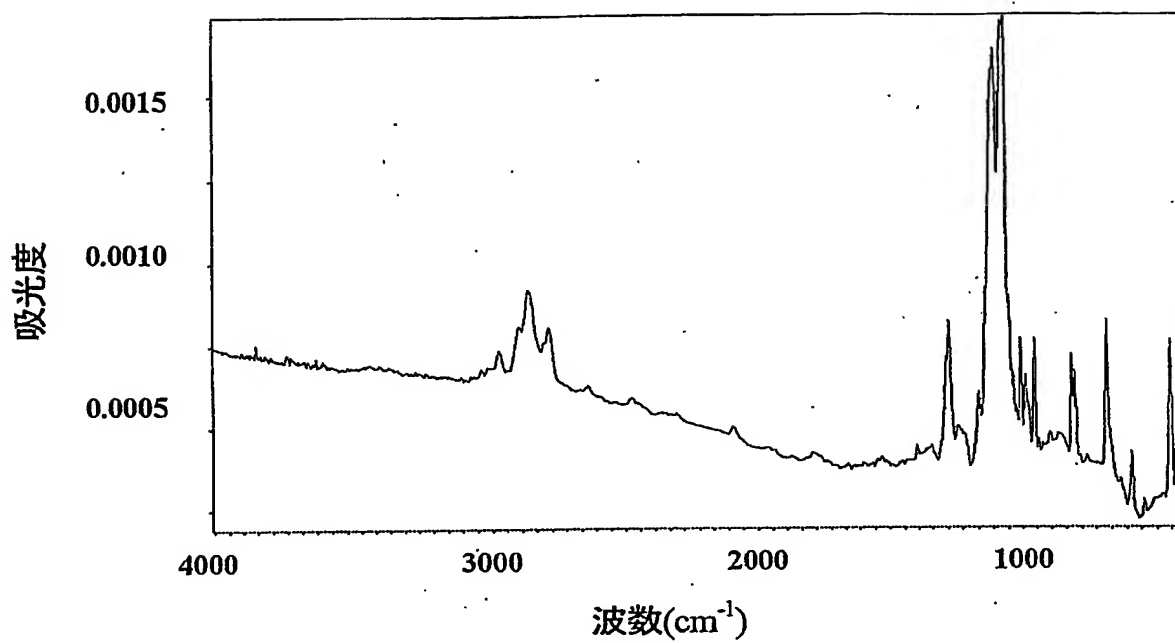
第5図



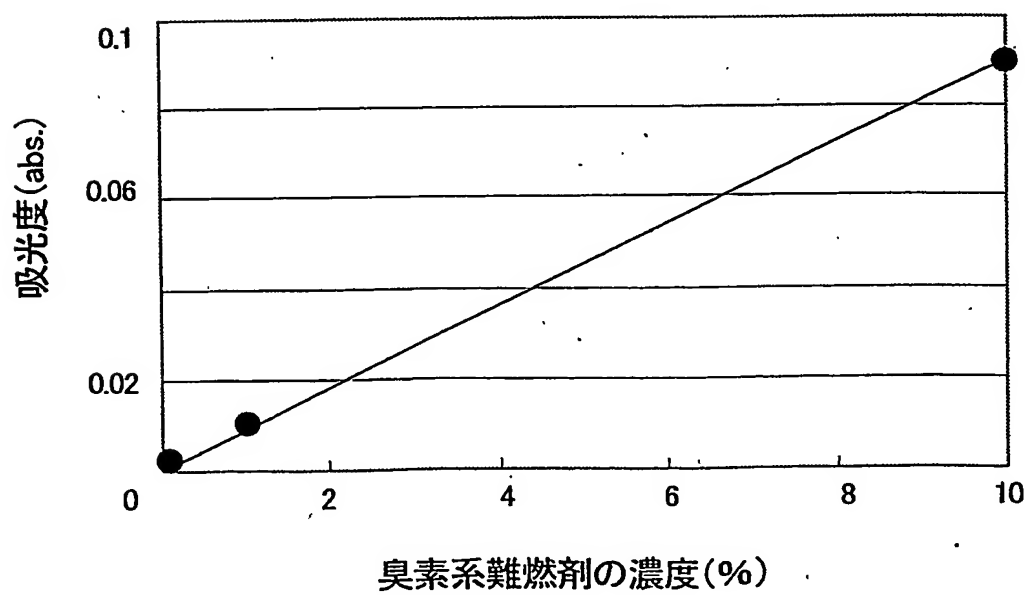
第6図



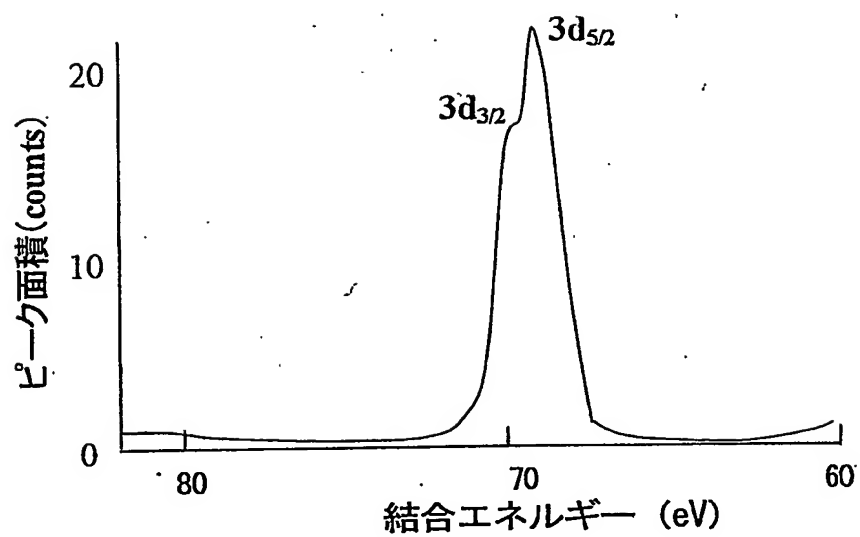
第7図



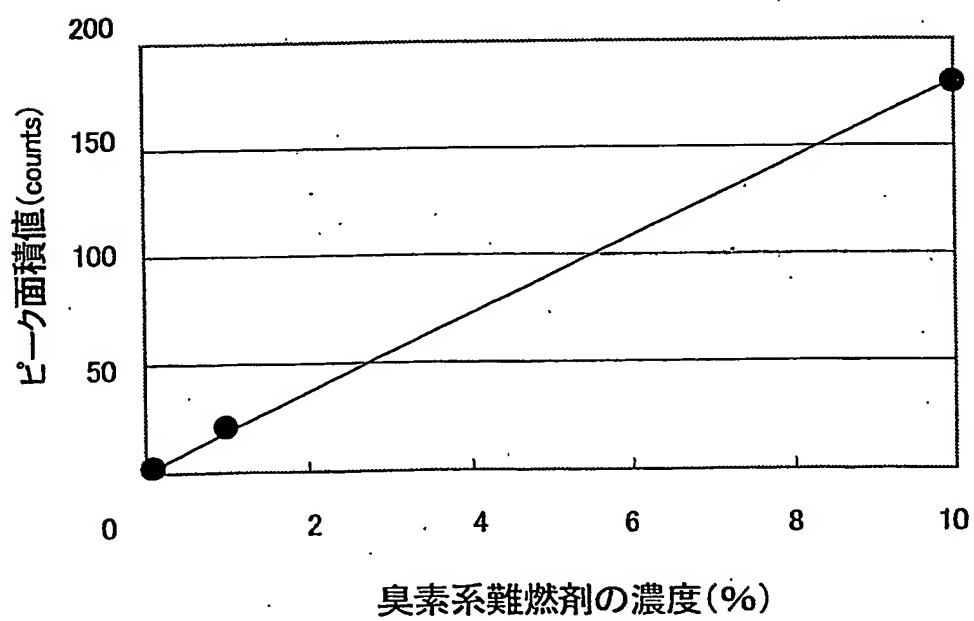
第8図



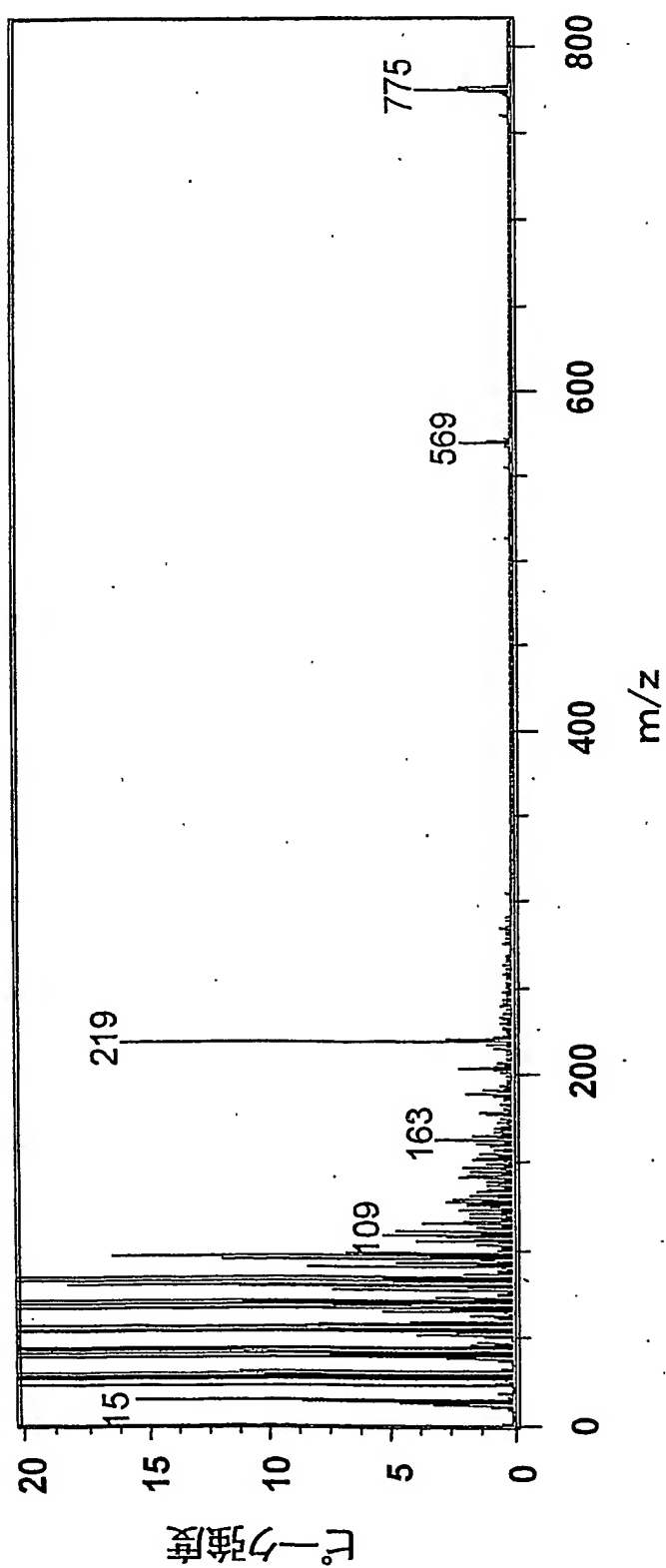
第9図



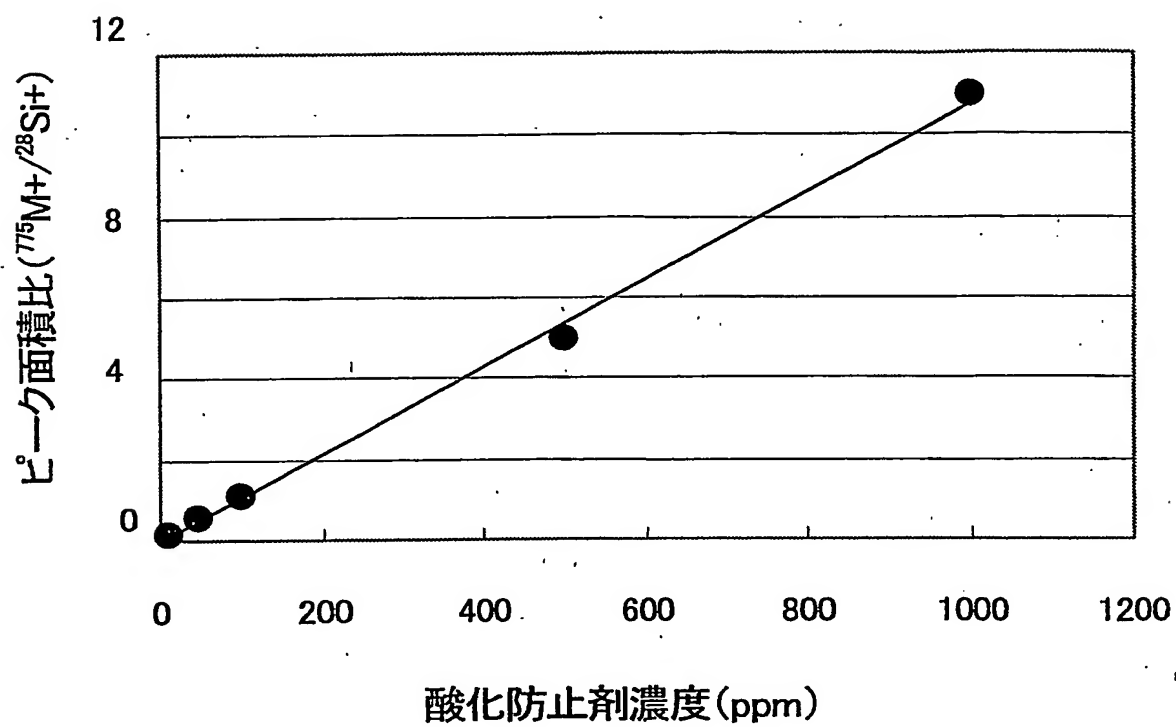
第10図



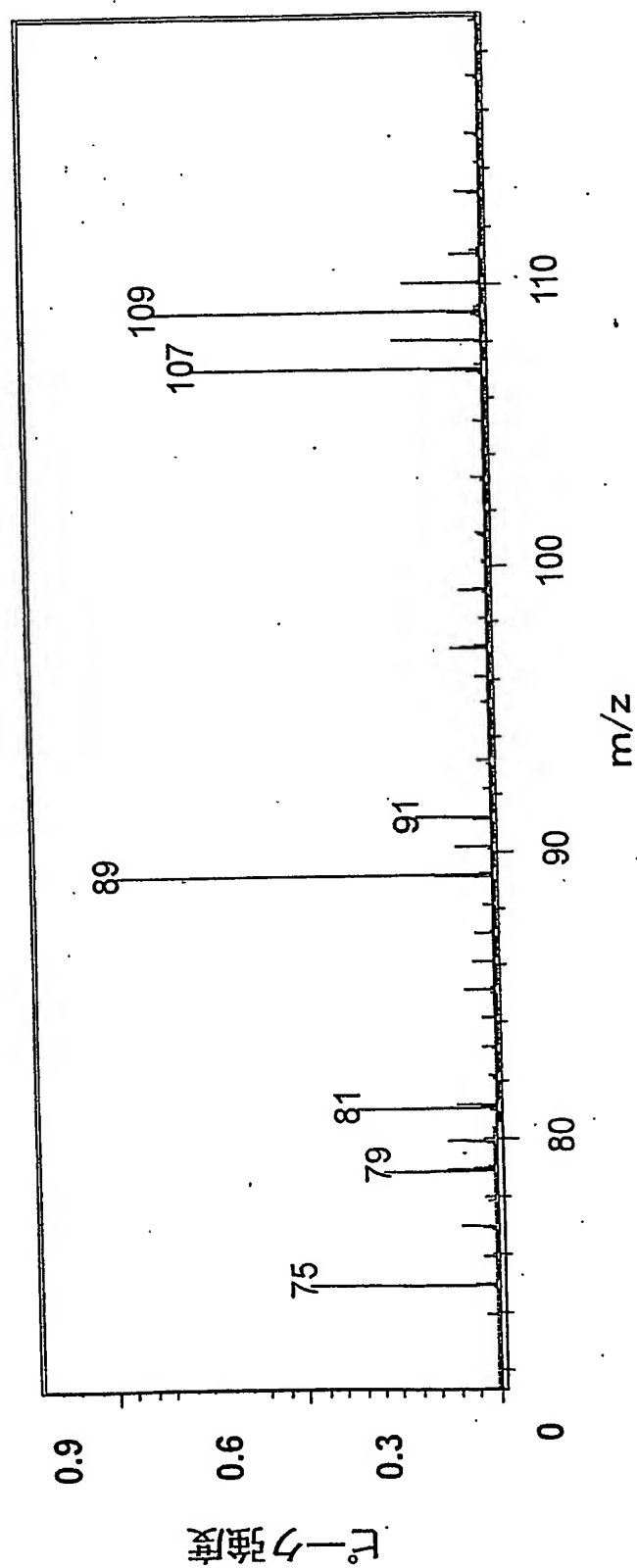
第11図



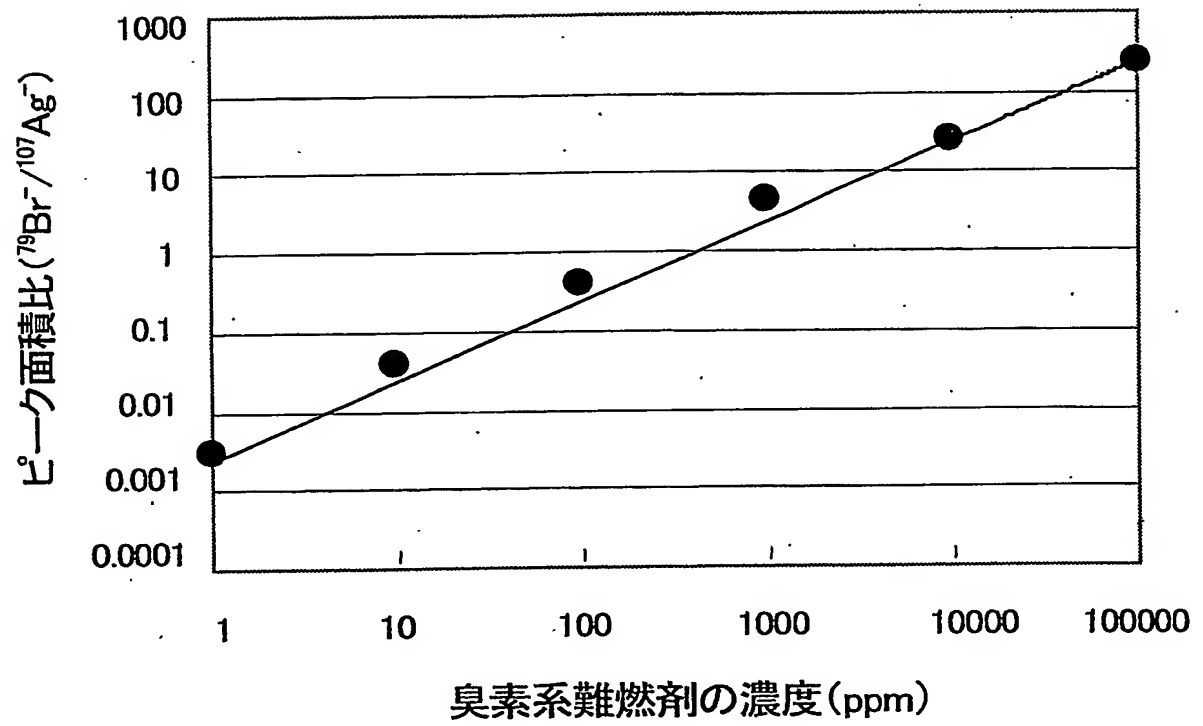
第12図



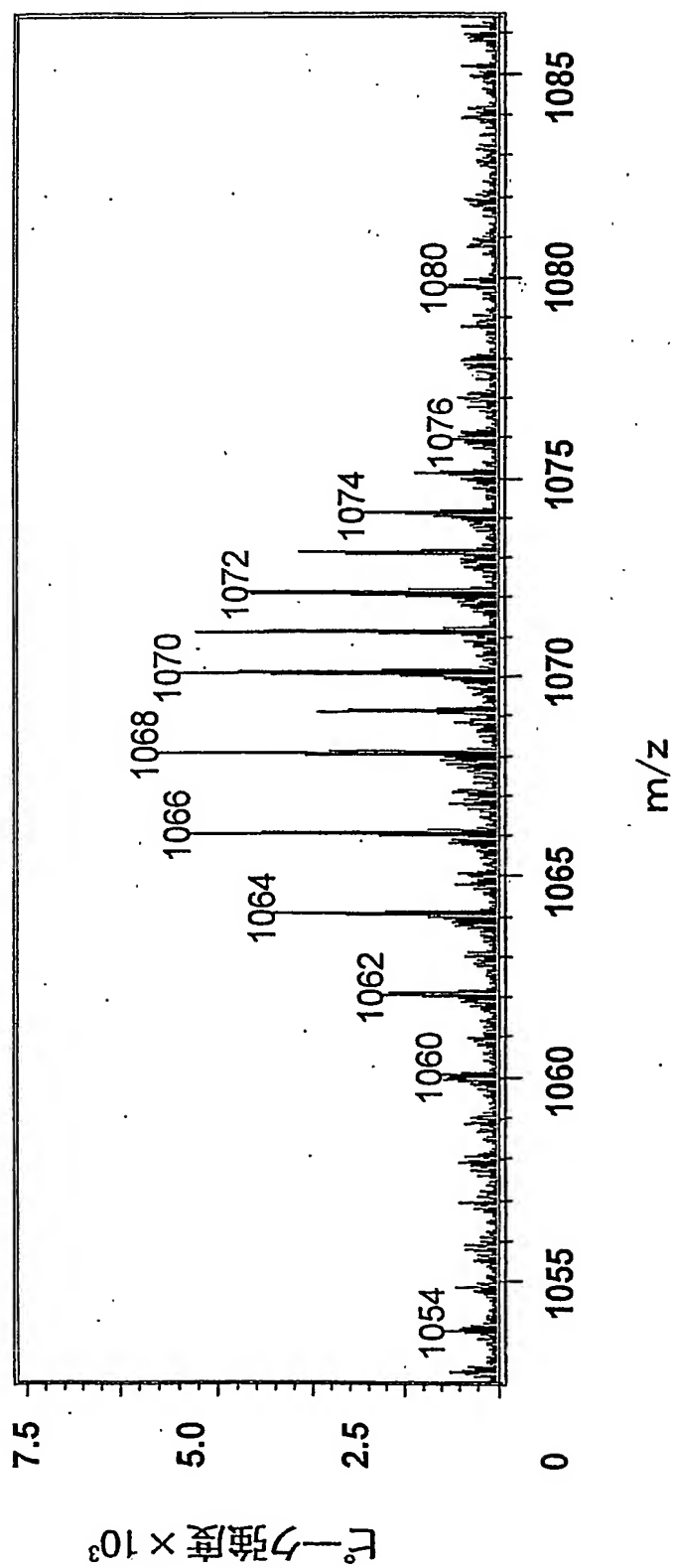
第13図



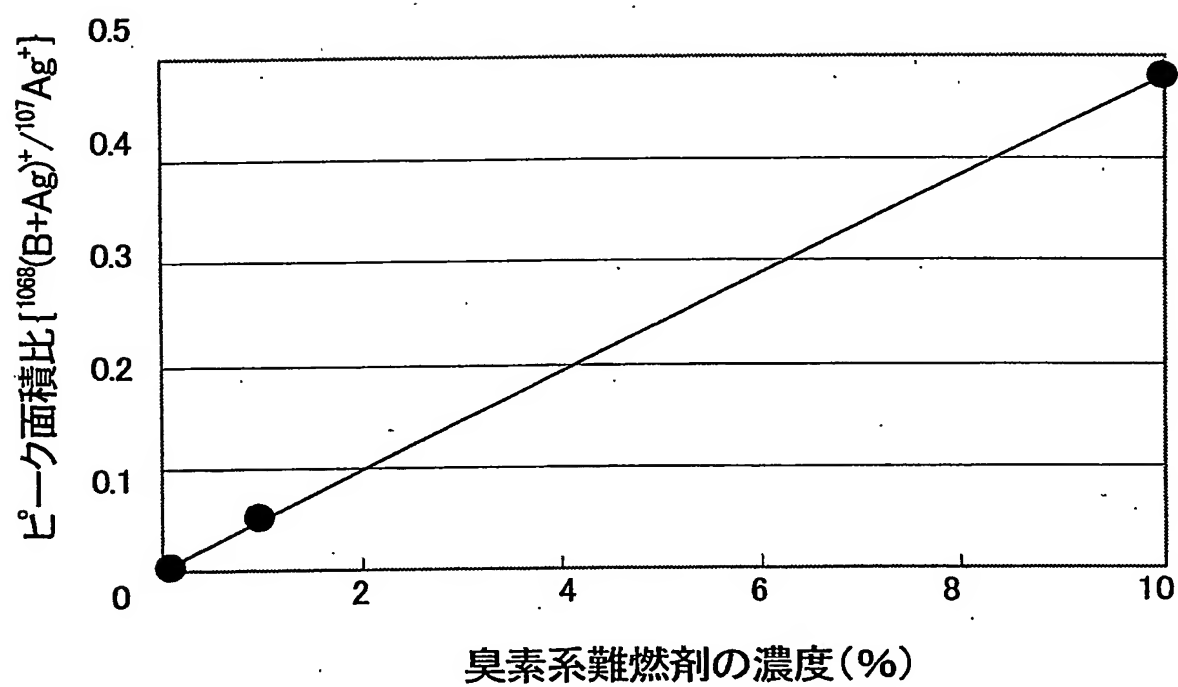
第14図



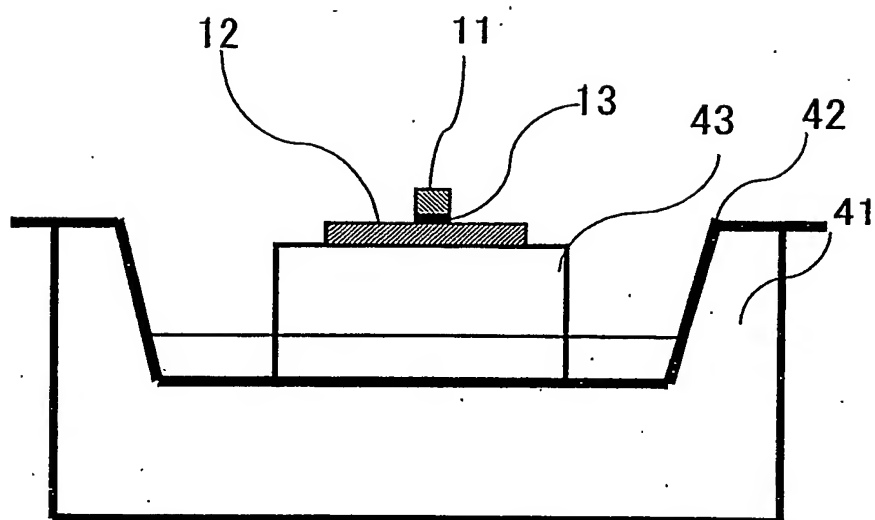
第 15 図



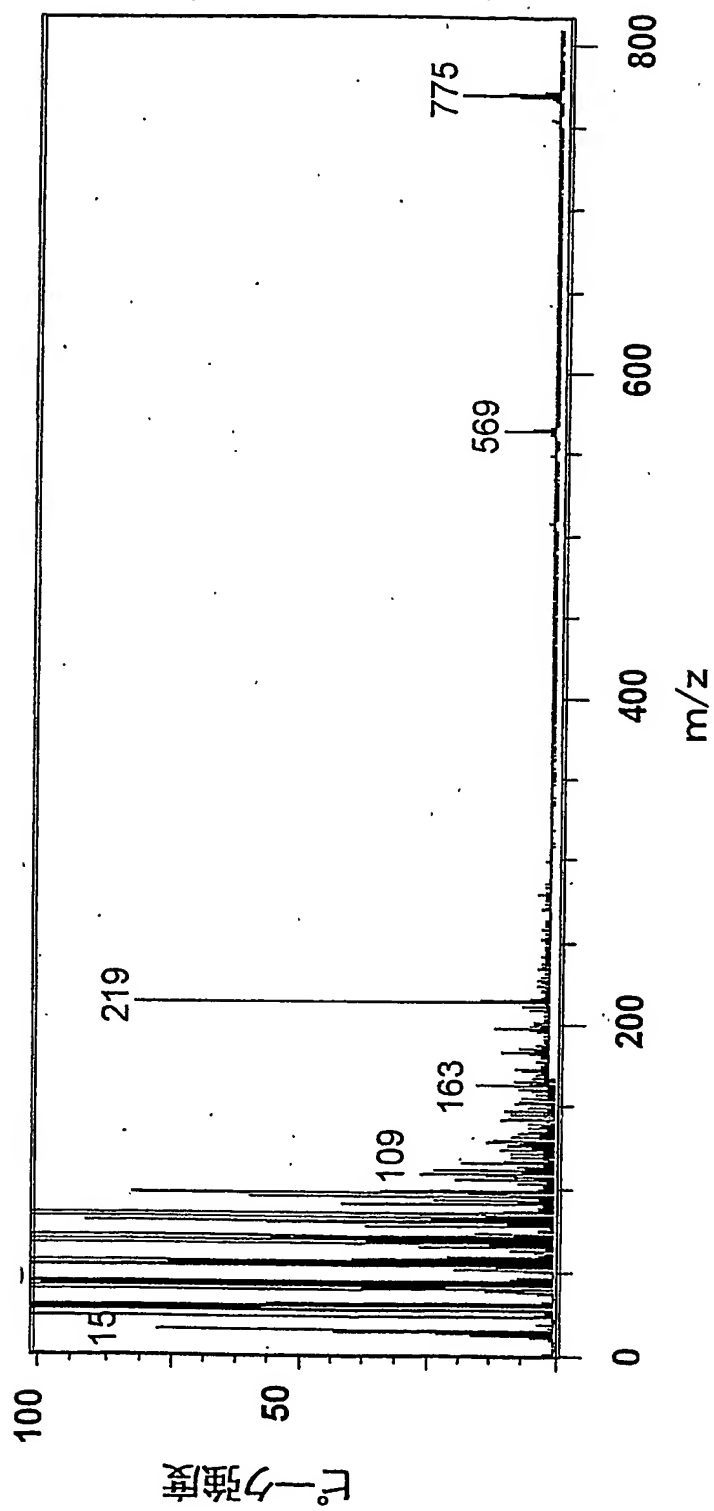
第16図



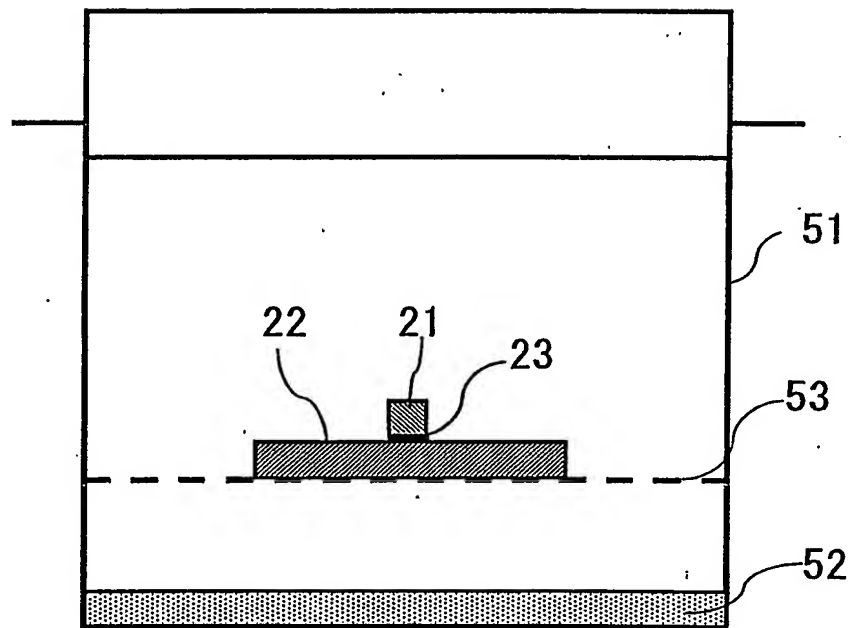
第17図



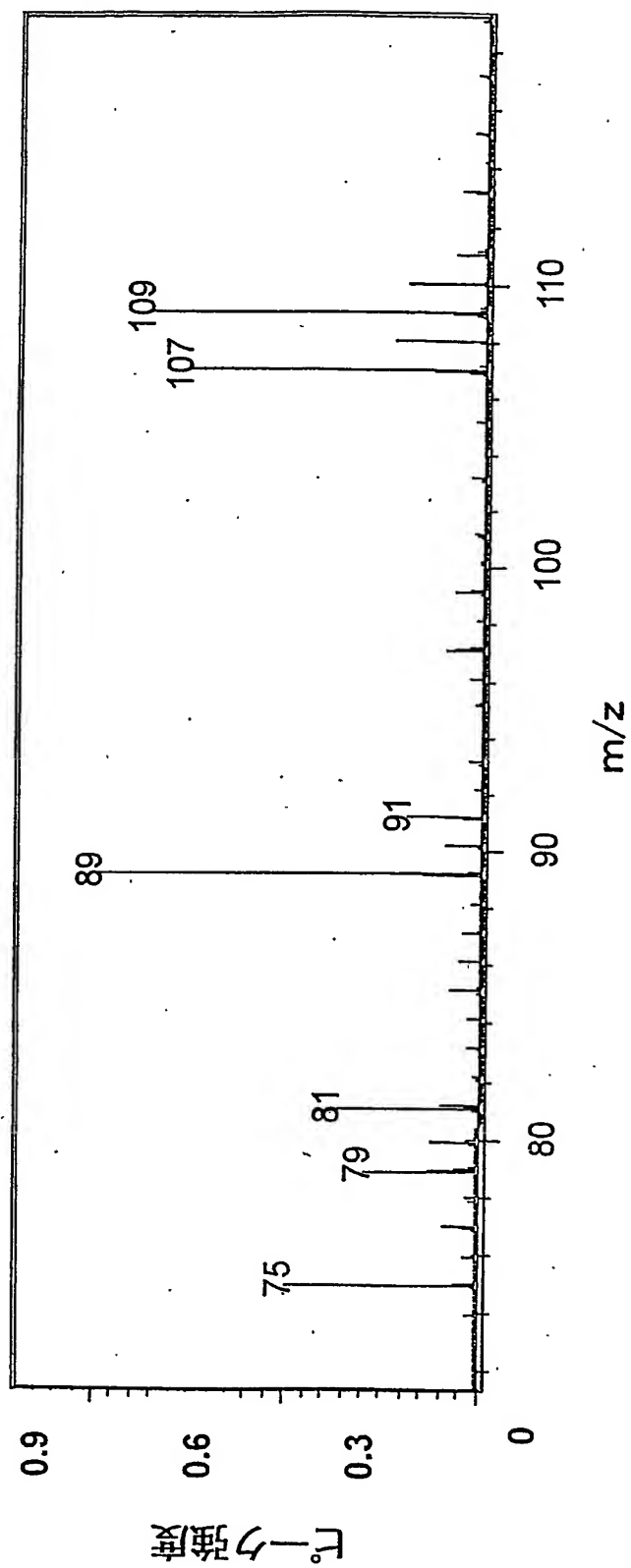
第 18 図



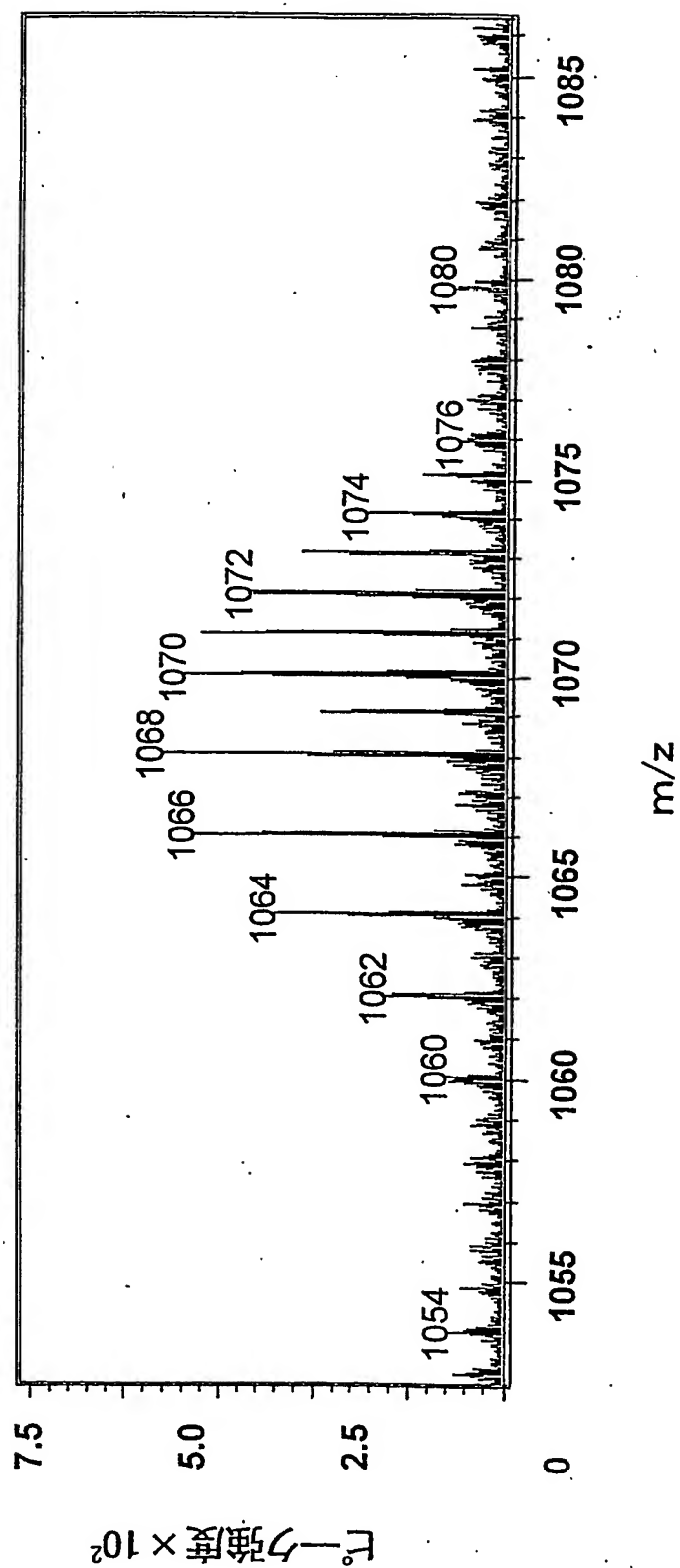
第19図



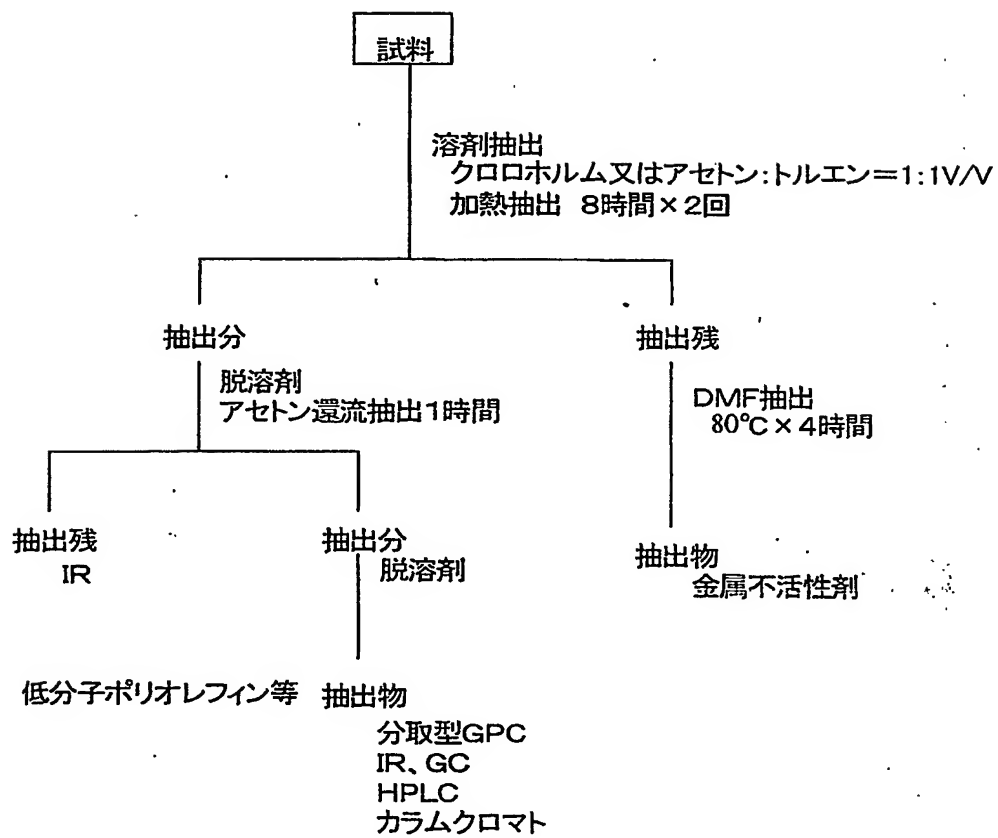
第 20 図



第 21 図



第 22 図



Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/015125

International filing date: 14 October 2004 (14.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: PCT/JP03/15090
Filing date: 26 November 2003 (26.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse